

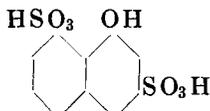
suchungen einer Reihe von Forschern gewesen ist und keine Lücke in der Beweisführung vorhanden zu sein scheint. Die Constitution des Cymols wird auch seit 12 Jahren einstimmig als endgültig festgestellt betrachtet, und dasselbe ist der Fall mit der Cuminsäure nach der bekannten R. Meyer'schen Synthese der Cuminsäure, sowie der Propylbenzoësäure aus *p*-Bromcumol, resp. *p*-Brompropylbenzol, Kohlensäure und Natrium.

Upsala, im Juni 1890. Universitätslaboratorium.

### 501. August Bernthsen: Zur Kenntniss der Naphtosulton- sulfosäuren und $\alpha$ -Naphtolsulfamidsulfosäuren.

(Eingegangen am 13. October.)

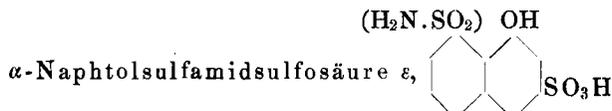
In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass der  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure  $\varepsilon$



ein inneres Anhydrid der Peri-Reihe, die



entspricht, welches sich von ersterer charakteristisch unterscheidet, und besonders durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, sich mit Ammoniak zu einem Sulfamid, der

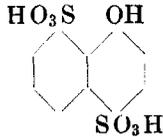


zu vereinigen. Während die Naphtosulton-sulfosäure  $\varepsilon$  als solche mit Diazverbindungen nicht reagirt, liefert die Sulfamidsulfosäure mit diesen Azofarbstoffe von sehr bemerkenswerthen Eigenschaften (s. u.)<sup>2)</sup>.

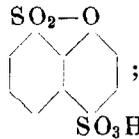
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3327.

<sup>2)</sup> Meiner Besprechung der verschiedenen Verfahren zur Darstellung der  $\alpha$ -Naphtylamin- $\varepsilon$ -disulfosäure (in diesen Berichten XXII, 3327) ist von G. Schultz (ibid. XXIII, 77) mit der Behauptung, die Verfahren seien gleich, entgegengetreten worden. Hr. Schultz hat aber dabei die Begriffe »Bildungs-

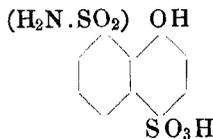
Ganz ähnliche Verhältnisse haben sich nun auch in der isomeren Reihe der  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure  $\delta$  ergeben, welche in dem D. R. P. 40571 zuerst beschrieben und als » $\delta$ -Säure im D. R. P. 43125 bezeichnet worden ist, und welcher nach H. E. Armstrong<sup>1)</sup> in Uebereinstimmung mit einer Vermuthung von P. Friedländer<sup>2)</sup> die Constitutionsformel



zukommt. Dieser Säure entspricht gleichfalls ein inneres Anhydrid von der Formel



ich bezeichne dasselbe als »Naphtosultonsulfosäure  $\delta$ «. Es ist der isomeren Naphtosultonsulfosäure der  $\epsilon$ -Reihe im Verhalten sehr ähnlich, und zeigt gleichfalls die interessante Eigenschaft, mit Ammoniak zusammenzutreten zu einem Sulfamid, der » $\alpha$ -Naphtholsulfamid-sulfosäure  $\delta$ «, von der Constitution:



Letzgenannte Verbindung vermag dann wiederum, wie die Naphtholsulfosäure  $\epsilon$ , sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zu vereinigen. Die letzteren, wie die isomeren Farbstoffe der  $\epsilon$ -Reihe zeigen ein sehr merkwürdiges Verhalten, indem sie einerseits durch Alkalien, andererseits durch concentrirte Schwefelsäure in zwei andere (unten zu beschreibende) Klassen von Azofarbstoffen übergehen: ein bisher bei Azofarbstoffen noch nicht wahrgenommenes Verhalten.

weise« und »Verfahren zur Darstellung« im patentrechtlichen Sinn nicht genügend auseinandergehalten. Ich enthalte mich einer weiteren Erörterung, um der Beurtheilung von zuständiger Seite nicht vorzugreifen, und halte im Uebrigen meine Angaben vollkommen aufrecht. Dass in den Mutterlaugen der Naphthylamin- $\epsilon$ -disulfosäure noch andere Naphthylaminsulfosäuren vorhanden sind, ist auch von mir beobachtet worden.

<sup>1)</sup> Proc. Chem. Soc. (1890) No. 86, 127.

<sup>2)</sup> Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 395.

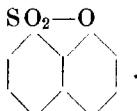
$\alpha$ -Naphtol- $\delta$ -disulfosäure,  $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$  (1:4:8).

Zur Darstellung der  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure  $\delta$  verfährt man nach dem D. R. P. 40571 der »Schöllkopf Aniline- and Chemical Company«, Buffalo, vom 23. Dec. 1885, folgendermaassen:

Es wird zunächst das durch Nitriren von Naphtalin- $\alpha$ -sulfosäure entstehende Gemisch von zwei Nitrosulfosäuren (1.5 und 1.8) durch Reduction in die entsprechenden Amidosäuren verwandelt. Von diesen bildet die 1.8-Säure ein relativ schwer lösliches Natronsalz, mittelst dessen sie leicht isolirt werden kann<sup>1)</sup>. Sie wird dann nach einer der beiden folgenden Methoden weiter verarbeitet:

a) Man führt sie durch weitere Sulfurirung in die  $\alpha$ -Naphtylamin-disulfosäure  $\delta$ <sup>2)</sup> über, trägt die Diazoverbindung der letzteren in angesäuertes kochendes Wasser ein, neutralisirt mit Kalk und führt das Kalksalz in bekannter Weise (durch Umsetzen mit Soda) in das Natronsalz der neuen Naphtoldisulfosäure über;

b) man diazotirt die 1.8-Naphtylaminsulfosäure, kocht die Diazoverbindung mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, und erhält so das in der Patentbeschreibung irrtümlich als Naphtol-sulfosäure bezeichnete Naphtosulton<sup>3)</sup>,



Das Naphtosulton wird dann mittelst concentrirter Schwefelsäure weiter sulfurirt; die Masse wird, sobald sie wasserlöslich geworden, in Wasser gegossen, und später auf übliche Weise das Natronsalz gebildet.

Die Patentbeschreibung giebt als Eigenschaften dieses Natronsalzes nur an, dass es »aus concentrirter Lösung« krystallisirt, und fügt zu, dass »die auf die eine oder die andere Weise erhaltene neue Naphtol-disulfosäure« (mit Diazoverbindungen) werthvolle . . . Farbstoffe giebt.

<sup>1)</sup> Vgl. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 247, 318.

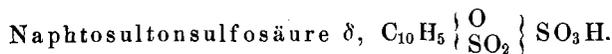
<sup>2)</sup> Das neutrale Natronsalz dieser Säure krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in langen Nadeln, aus etwas verdünnten Lösungen auch wohl in compacten, meist hellgelben klaren Krystallen, die in Wasser leicht löslich sind und zwei Moleküle Krystallwasser enthalten:

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_5(NH_2)(SO_3Na)_2 + 2H_2O$			
$H_2O$	9.4	9.3	9.5 pCt.

Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird das Salz durch Zusatz von Natronlauge krystallisirt abgeschieden.

<sup>3)</sup> G. Schultz, diese Berichte XX, 3162; Erdmann, l. c. 344.

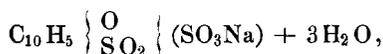
Ueber ihre Eigenschaften mag hier weiter bemerkt werden, dass das genannte Natronsalz in Blättchen krystallisirt, in Wasser sehr leicht löslich ist, und dass die wässrige Lösung durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt wird. Das entsprechende Baryumsalz ist in Wasser schwer löslich.



Die obige Naphtoldisulfosäure ist nicht das directe Product der Sulfurirung des Naphtosultons, sie bildet sich erst bei der weiteren Verarbeitung der Sulfurirungsmasse nach Maassgabe des D. R. P. 40571. Es entsteht vielmehr zunächst eine Sulfosäure des Naphtosultons, und zwar, wie sich gezeigt hat, ein Isomeres der früher beschriebenen Naphtosultonsulfosäure  $\epsilon$ . Zu seiner Isolirung verfährt man nach einer Patentanmeldung der Badischen Anilin- und Sodafabrik folgendermaassen: Ein Theil Naphtosulton wird in 8 Theile Schwefelsäure von 5 pCt. Gehalt an freiem Anhydrid unter Kühlung allmählich eingetragen. Nach etwa einer Stunde bezw. sobald eine Probe der Masse in Wasser klar löslich ist, trägt man dieselbe in eine Mischung von 12 Theilen Eis und 16 Theilen gesättigter Kochsalzlösung unter Rühren und äusserer Kühlung ein. Das nach einiger Zeit abgeschiedene naphtosultonsulfosaure Natron wird abfiltrirt und kann durch Umkrystallisiren leicht weiter gereinigt werden.

Die gleiche Verbindung erhält man bei entsprechender Behandlung der 1.8-Naphtolsulfosäure.

Das  $\delta$ -naphtosultonsulfosaure Natron krystallisirt aus Wasser in dünnen Blättchen oder Tafeln von oft länglich-sechseckiger Form, welche die Formel



also die gleiche Zusammensetzung wie die isomere  $\epsilon$ -Verbindung besitzen.

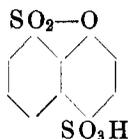
	Berechnet		Gefunden
a) lufttrocken:	H <sub>2</sub> O	14.9	14.9 pCt.
	Na	6.4	6.6 »
b) bei 110° ge-	C	39.0	38.5 »
trocknet:	H	1.6	1.7 »
	Na	7.5	7.5 »

Es ist in Wasser weit leichter als das isomere  $\epsilon$ -Salz, aber schwerer als das  $\alpha$ -Naphtol- $\delta$ -disulfosaure Natron löslich. Die Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. Die Verschiedenheit des obigen Natronsalzes von  $\alpha$ -naphtol- $\delta$ -disulfosaurem Natron ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Natronsalz der	Naphtosultonsulfosäure $\delta$	Naphtoldisulfosäure $\delta$
Zusammensetzung:	$C_{10}H_5(OSO_2)SO_3Na + 3H_2O$	$C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2$ <sup>1)</sup>
Löslichkeit in Wasser	relativ gering	sehr gross
Eisenchlorid giebt	keine Färbung	blaue Färbung
Baryumsalz ist in Wasser	leicht löslich	schwer löslich
Mit Ammoniak entsteht	Sulfamidsulfosäure	keine Sulfamidsulfosäure
Mit Diazoverbindungen entstehen (bei Ausschluss von Umwandlung durch Alkali u. s. w., s. u.)	keine Azofarbstoffe	Azofarbstoffe

Das naphtosultonsulfosaure Natron geht durch Wasseraufnahme leicht in die Naphtoldisulfosäure bezw. ein Salz derselben über. Diese Wasseraufnahme erfolgt sehr schnell bei der Einwirkung von Alkali, Alkalicarbonat, Kalk, u. s. f., aber auch schon bei längerem Kochen mit Wasser, oder bei nicht zu langem Kochen mit (verdünnter fünfprocentiger) Schwefelsäure. Umgekehrt kann die hydratische Säure durch Behandeln mit geeigneten wasserentziehenden Mitteln, z. B. mit concentrirter Schwefelsäure bei 100°, wieder in die Sultonsulfosäure zurückverwandelt werden.

Die Constitution der letzteren ist somit die folgende:



Naphtolsulfamidsulfosäure  $\delta$ ,  $C_{10}H_5(OH) \begin{matrix} SO_2 \cdot NH_2 \\ SO_3H \end{matrix}$

Die Bildung der Sulfamidsulfosäure der  $\delta$ -Reihe vollzieht sich in gleicher Weise wie in der isomeren  $\epsilon$ -Reihe <sup>2)</sup>; beim Eintragen des naphtosulton- $\delta$ -sulfosauren Natrons in concentrirte Ammoniaklösung entsteht zunächst ein Natriumammoniumsalz, aus dessen concentrirter Lösung auf Zusatz von Salzsäure unter Kühlung das naphtolsulfamid- $\delta$ -sulfosaure Natron sich abscheidet. Dasselbe krystallisirt in rhombenähnlichen Blättchen oder Täfelchen von der Zusammensetzung

$C_{10}H_5(OH(SO_2 \cdot NH_2)(SO_3Na)) + 2H_2O$ :				
	Berechnet		Gefunden	
H <sub>2</sub> O	9.97		10.0	10.05 pCt.

<sup>1)</sup> Hierbei bleibt etwaiger Gehalt an Krystallwasser (der nicht eigens bestimmt wurde) ausser Betracht.

<sup>2)</sup> A. Bernthsen, diese Berichte XXII, 3333.

Die bei 110° getrocknete Verbindung ergab:

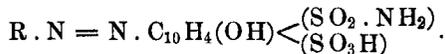
	Berechnet	Gefunden
C	36.93	37.1 pCt.
H	2.46	3.2 »
S	19.70	20.0 »

Ihr Verhalten ist ein ganz ähnliches wie dasjenige des  $\epsilon$ -naphtol-sulfamidsulfosauren Natrons.

#### Azofarbstoffe der Naphtolsulfamidsulfosäuren.

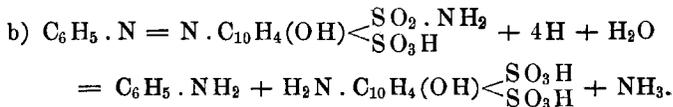
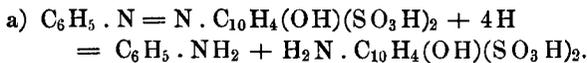
Da die durch Einwirkung von Diazoverbindungen aus der Sulfamidsulfosäure  $\delta$  entstehenden Farbstoffe denjenigen aus der isomeren  $\epsilon$ -Säure im Allgemeinen völlig entsprechen, so seien hier nur die letzteren näher besprochen.

Die Azofarbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die Salze der Naphtolsulfamidsulfosäure  $\epsilon$  entstehen, sind von den aus der Naphtoldisulfosäure  $\epsilon$  und den betreffenden Diazoverbindungen sich ableitenden Farbstoffen völlig verschieden. Sie färben in wesentlich rötheren bezw. blauerer Tönen als die letzteren, sind in der Regel auch weniger leicht in Wasser löslich, und besitzen z. Th. ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit. Sie enthalten in ihrem Molekül noch das in Form der Sulfamidgruppe eingeführte Stickstoffatom, und entsprechen daher (als Farbstoffsäuren) in ihrer Zusammensetzung der Formel

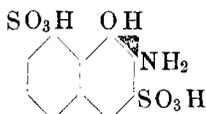


Die Combination mit Anilin ist ein »blaues« Orange; mit Xylidin,  $\alpha$ -Naphtylamin und Benzidin entstehen beziehungsweise ein sehr blaues Ponceau, ein Weinroth und ein Blauviolett.

Reducirt man den Anilinfarbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure, so entsteht ausser Anilin und Ammoniak das saure Natronsalz einer Amidonaphtoldisulfosäure, welche auch bei der Reduction des entsprechenden Azofarbstoffes aus Anilin- und  $\alpha$ -Naphtol- $\epsilon$ -disulfosäure sich bildet. Neben der Reduction vollzieht sich also gleichzeitig eine Abspaltung von Ammoniak aus der Sulfamidgruppe:



Die entstandene Amidonaphtoldisulfosäure entspricht sehr wahrscheinlich der Constitutionsformel:



#### Einwirkung von Alkalien auf die Sulfamidsulfosäure-Farbstoffe.

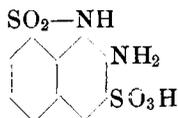
Erwärmt man die bläulich-rothe Lösung des Farbstoffes aus *m*-Xylidin und Naphtolsulfamidsulfosäure eine kurze Zeit mit Alkali oder einem Alkalicarbonat zum Sieden, so verändert sich ihre Farbe in hellrothgelb. Eine analoge Farbenänderung nach Gelb, bezw. Roth hin tritt auch bei den anderen Sulfamidsulfosäure-Farbstoffen ein. Die Lösungen enthalten nach Vollendung des Farbenumschlags nunmehr neue Azofarbstoffe, welche durch Kochsalz, eventuell unter Zufügung von etwas Mineralsäure, abgeschieden werden. Dieselben unterscheiden sich von den ursprünglichen Farbstoffen durch ihr Verhalten gegen Säuren. Während die Lösungen der letzteren Farbstoffe durch Säurezusatz in der Farbnuance wenig beeinflusst werden, tritt nach der Umwandlung dadurch ein starker Umschlag nach Violett (oder Blau, im oben besprochenen Fall nach Violett) hin ein, ähnlich wie man ihn bei manchen Amidoazofarbstoffen beobachtet. In den neu entstandenen Farbstoffen ist das von der Sulfamidgruppe herführende Stickstoffatom noch vorhanden. Sie sind meist krystallisirbar, und in Wasser bei Gegenwart von etwas Alkali sehr leicht löslich. Sie färben Wolle in saurem Bade mit wesentlich blauerer Tönen als die ursprünglichen Farbstoffe, die Combinationen mit Anilin, *m*-Xylidin,  $\alpha$ -Naphthylamin und Benzidin geben beziehungsweise ein blaues Ponceau, ein Cochenille, ein röthliches Violett und ein Stahlblau.

Die Constitution der Farbstoffe ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel.

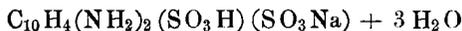
Bei der Reduction des obengenannten Xylidinfarbstoffes mit Zinnchlorür entsteht ausser Xylidin eine schwer lösliche, in flachen langen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich in Alkali leicht mit gelber Farbe löst, und durch Säuren wieder farblos gefällt wird. Die Analyse ergab die Formel:  $C_{10}H_8N_2S_2O_5 + 2H_2O$ :

	Berechnet	Gefunden
C	35.7	36.0 pCt.
H	3.6	3.2 »
N	8.3	8.5 »
S	19.1	19.1 »
H <sub>2</sub> O	10.7	9.1 »

Die Verbindung besitzt sehr wahrscheinlich folgende Constitutionsformel:



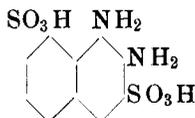
Sie erscheint hiernach als das Anhydrid einer *o*-Naphtylendiamindisulfosäure. Sie kann in *o*-Naphtylendiamin übergeführt werden, und erweist sich als ein Abkömmling dieses Diamins durch ihre Fähigkeit, mit Phenanthrenchinon beim längeren Kochen in Eisessiglösung ein Azin zu geben. Sie ist aber nicht etwa die Naphtylendiamindisulfosäure selbst, denn der zum Vergleich dargestellte Azofarbstoff aus Anilin und Naphtylamindisulfosäure  $\epsilon$  erwies sich als verschieden von dem durch Soda umgelagerten Anilin-Sulfamid-sulfosäure-Farbstoff, und gab bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure eine von obigem Reductionsproduct verschiedene Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel



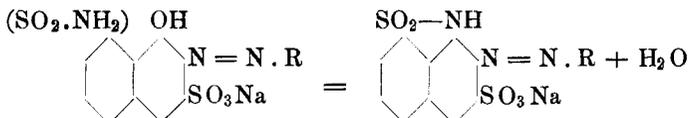
entsprach:

	Berechnet	Gefunden			
C	30.5	30.6	30.6	—	— pCt.
H	3.8	4.3	4.4	—	— »
N	7.1	—	—	6.6	— »
Na	5.8	—	—	—	5.5 »

Die Verbindung bildet kleine Krystallnadeln von weit grösserer Löslichkeit, wie erstere; mit Phenanthrenchinon tritt gleichfalls Azinbildung ein. Es liegt mithin hier das saure Natronsalz einer wirklichen Naphtylendiamindisulfosäure von der Constitution



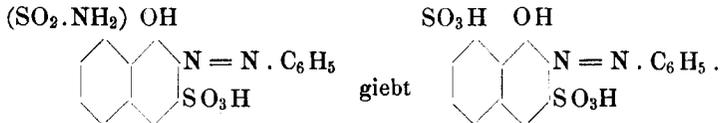
vor. Hieraus dürfte hervorgehen, dass die Einwirkung des Alkalis auf die Sulfamid-sulfosäure-Farbstoffe merkwürdigerweise auf einer einfachen Wasserabspaltung beruht:



Für diesen Vorgang sind seither auf dem Gebiet der Azofarben keine analogen Fälle vorhanden.

Umwandlung der Sulfamidsulfosäure-Farbstoffe durch  
concentrirte Schwefelsäure.

Trägt man die  $\epsilon$ -Sulfamidsulfosäurefarbstoffe in concentrirte Schwefelsäure ein, so lösen sie sich zunächst mit einer bestimmten Farbe, der *m*-Xylidinfarbstoff z. B. fuchsinroth in derselben auf. Diese Farbe ändert sich jedoch schon nach kurzem Stehen nach Gelb bezw. Roth (beim Xylidinfarbstoff nach Gelb) hin, und es bilden sich neue Farbstoffe. Einige derselben sind offenbar identisch mit den correspondirenden  $\alpha$ -Naphthol- $\epsilon$ -disulfosäure-Farbstoffen. Aus dem Farbstoff aus Anilin und Naphtholsulfamidisulfosäure  $\epsilon$  wird z. B. Ammoniak abgespalten, und das Umwandlungsproduct giebt bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure die oben erwähnte Amidonaphtholdisulfosäure. Die Umwandlung besteht mithin hier in einer Verseifung der Sulfamidgruppe, und Bildung des Farbstoffs der  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure  $\epsilon$ :



In anderen Fällen zeigt der neue Farbstoff Abweichungen von dem analogen Farbstoff der  $\alpha$ -Naphtholdisulfosäure  $\epsilon$ . So ist z. B. in der  $\alpha$ -Naphthylamin-Reihe letzterer roth, ersterer von weit blauerer Nuance. Der Farbstoff aus  $\epsilon$ -Naphtholdisulfosäure wird durch Zinnchlorür in  $\alpha$ -Naphthylamin und Amidonaphtholdisulfosäure gespalten, während der durch Schwefelsäure umgewandelte Farbstoff zwar diese Disulfosäure, aber statt des  $\alpha$ -Naphthylamins ein anderes nicht näher untersuchtes Product liefert. Es haben sich also hier an die Verseifung der Sulfamidgruppe noch weitere Reactionen angeschlossen.

Ludwigshafen a. Rh., den 23. September 1890.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

**502. E. Drechsel: Ueber die Bildung von Harnstoff  
aus Eiweiss.**

(Eingegangen am 13. October.)

Die Lösung der Frage, ob und auf welche Weise Harnstoff aus Eiweiss gebildet werden könne, ist schon zu mehreren Malen versucht worden, da das Resultat in jedem Falle nicht nur ein rein chemisches, sondern auch ein hohes physiologisches Interesse darbietet. Beim Menschen und bei vielen Thieren wird bekanntlich der allergrösste Theil des mit der Nahrung eingeführten Stickstoffs in Form von Harn-